

バイオ研究者が ちゃんと知っておきたい 化学

本連載では、若手のバイオ研究者に向けて、化学に興味をもつきっかけになることを目標に、化学の理論や考え方などを専門家が解説いたします。

齋藤勝裕（名古屋工業大学名誉教授）

新連載

短期連載
第1回

化学が明かす分子の性質—錯体を例に

生命現象の理解を目標とするバイオでも、研究を進めていく過程で一つの分子や、一つの反応に注目するときはあると思います。そして、分子の物性や反応性、エネルギーなどを考えるとき、化学の知識が必要になってくるのです。

化学のなかで非常に大事になってくるのは、電子のエネルギー準位や軌道という考え方です。軌道と言うと、苦手意識をもっている方もあるかもしれません。また、この理論が何かの現象の説明に直結することはあまり思い浮かばないので、どう役に立つか想像しにくいかもしれません。しかしこれらは、化学の観点で現象を考える場合の手段、武器となるものです。化学者は分子の物性などを考える際、構造式に描かれている原子の種類や結合様式だけを見ているのではありません。その向こうに、電子の状態、動きを見ているのです。

今回は、電子のエネルギー準位や軌道がいかに大切かという例として、錯体のお話をしたいと思います。1回目にしてはちょっと難しいかもしれません、全部を理解する必要はありません。理論的に説明できることの面白さを、少しでも感じてもらえたなら幸いです。

金属や金属イオンと水やアンモニア、あるいは有機分子が結合した分子を錯体といいます。ヘモグロビン中のヘムは鉄の錯体、クロロフィルはマグネシウムの錯体、ビタミンB12はコバルトの錯体というように、生体では多くの種類の錯体が重要な働きをしています。錯体には赤色のものや青色のものなどがあり、色彩を

もちます。また、磁性をもつものもあります。いったいこのような錯体の性質は、どこから沸いて出てくるのでしょうか。

1 錯体の鍵を握るd軌道

錯体は正四面体や正八面体など、幾何学的に美しい構造をしたものがたくさんあります。例えばヘムの構造は、ポルフィリンの4個の窒素原子およびヒスチジン、酸素が鉄に配位結合し、正八面体構造をとります（図1）。一般に錯体の中心にある金属原子あるいはイオンを中心金属、それと結合した有機物を配位子と呼びます。同じ金属でもイオンの価数、配位子の種類、個数などによって異なる構造となります。

錯体を説明する理論にはいろいろありますが、ここでは一つの美しい説明法、結晶場理論で説明しようと思います。結晶場理論は中心金属と配位子の間の結合

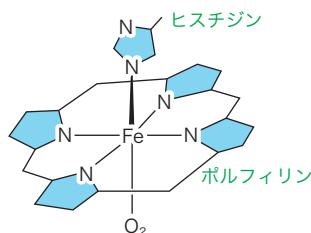


図1 ヘムの構造

を重視しません。金属と配位子の相対位置を重視するのです。したがって、「錯体の構造」に重点を置くときには歯切れの悪い理論ですが、錯体の電子状態を考えるときには俄然、実力を発揮する理論です。

ところで、原子を構成する電子は電子殻に入り、さらにそのなかの軌道に規則に従って入ります。詳しくは省きますが、軌道にはs軌道、p軌道、d軌道などがあり、結晶場理論では金属原子のd軌道が非常に重要な働きをします。s軌道は1個、p軌道はp_x、p_y、p_zの3個セットですが、d軌道は5個セットで、図2のような形になっています。

d軌道は方向によって2種類に分けることができます。d軌道の記号の右下についた添え字を見てください。 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} と直交軸の二乗のついたものと、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} と積のついたものです。前者をe_g軌道、後者をt_{2g}軌道といいます。e_g軌道は電子雲が直交軸の方向を向いています。図を見て確認してください。それに對してt_{2g}軌道は、d_{xy}ならxy平面に電子雲があり、軸方向にはありません。

2 d軌道のエネルギーが分裂

金属の周りに配位子が来ると、場合によつてはd軌道と配位子が異常接近します。

まず、ヘムのような配位子が6個の正八面体錯体を考えてみましょう。金属を原点に置くと、この6個の配位子はちょうど直交三軸上にあることになります（図

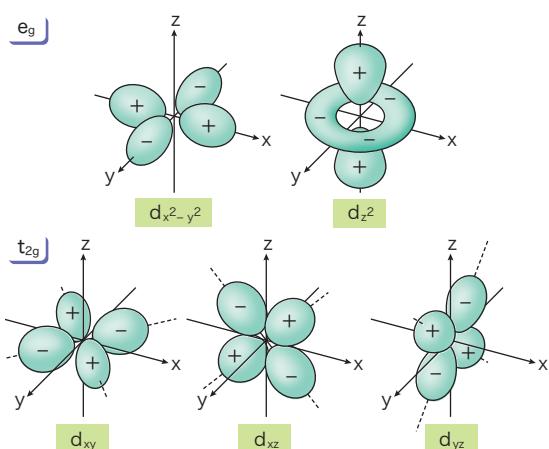


図2 d軌道の形

3左）。この結果、e_g軌道と配位子が衝突します。d軌道電子と配位子の非共有電子対が接近すればそのd軌道は不安定化し、エネルギーは上がります。この結果、それまで同じエネルギーで縮重していた5個のd軌道はエネルギーの低いt_{2g}とエネルギーの高いe_g軌道に分裂することになります（図4左）。

一方、配位子が4個の正四面体錯体の場合には、図3右を見ればわかるように配位子は軸を避けて軸と軸の間にきます。そのため今度はt_{2g}軌道が異常接近し、高エネルギーになります（図4右）。

このように結晶場理論で考えると、錯体の構造によつてd軌道のエネルギーがいろいろの様式に分裂することがわかります。このd軌道のエネルギー分裂が、錯体のいろいろな性質の沸いて出る根源になっているのです。

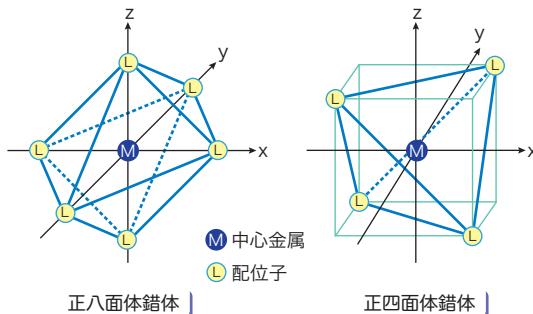


図3 中心金属と配位子の位置関係

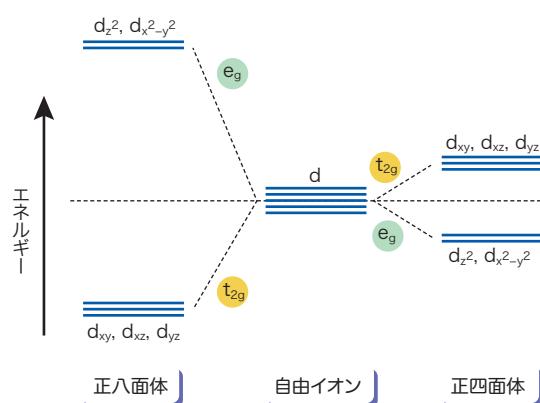


図4 d軌道の分裂

d軌道エネルギーが分裂したときのエネルギー差を分裂エネルギー ΔE と呼びます。分裂エネルギーが実際にどれくらいになるかは金属や配位子によって異なりますが、どの配位子が大きく分裂させるかという、大小関係は決まっています。その順列を分光化学系列といいます(図5)。

③ 配位子によって電子配置が変わる

Fe^{2+} はd軌道に6個のd電子をもっています。配位子のない自由イオンの状態ではd軌道のエネルギーは縮重しており、すべて同じです。したがってd電子の配置は図6左のようになります。不対電子が4個あります。

しかし、正八面体錯体を作ると、安定な t_{2g} 軌道と不安定な e_g 軌道に分かれます。電子は安定な t_{2g} に入り、図6のIの電子配置をとろうとします。しかしそうすると、不対電子がなくなります。電子はできるだけスピン方向をそろえた方、すなわちIIの方が安定です。

結局、どちらを選択するかは ΔE の大きさによることになります。 ΔE が大きければ軌道エネルギー面の事情が優先してIになります。しかし ΔE が小さければ、スピン方向が優先してIIになります。

IとIIを比較すると、IIの方が不対電子は多く、スピンの方向が揃っています。このようにスピン方向の

揃う程度が高い方を高スピン錯体、反対に低いIの方を低スピン錯体といいます。

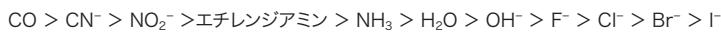
実際の例では、 CN^- が配位子の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の場合はIの低スピン錯体となります。反対に、 H_2O を配位子とする $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の場合にはIIの高スピン錯体となります。

④ 磁性は不対電子の数で決まる

物質には磁石に吸い付いたり、自身が磁石になったりするものがあります。このようなものを磁性体といい、そのような性質のないものを非磁性体といいます。磁性は分子がもっている不対電子によります。不対電子がたくさんあれば磁性が強くなります。反対に不対電子をもたなければ磁性もなくなります。したがって、上記の鉄錯体の場合には水を配位子とする高スピン錯体 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は磁性をもちますが、 CN^- を配位子とする低スピン錯体 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は磁性をもたないことになります。

⑤ 色彩は分裂エネルギーで決まる

多くの物質は色彩をもちますがそれは分子が光を吸収することに起因します。鉄錯体の場合には t_{2g} の電子が e_g へ遷移するときに光を吸収します。どのようなエ



大 ← 分裂エネルギー → 小

図5 分光化学系列

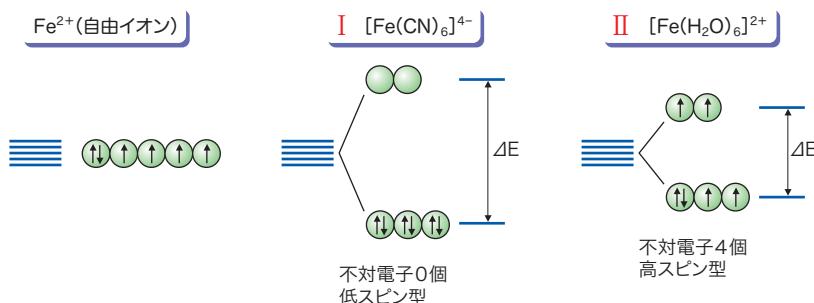


図6 軌道分裂と電子配置

エネルギーの光を吸収するかは t_{2g} と e_g のエネルギー差、 ΔE によります。

ΔE が大きければエネルギーの大きい光、すなわち青系統の光を吸収し、 ΔE が小さければ赤系統の光を吸収することになります。

物質を光が透過すると、光の一部は吸収され、“残った光”が目に届きます。私たちはこの“残った光”を物質の色を感じるのでです。

したがって分光化学系列で上位の配位子をもつ錯体は ΔE が大きいので青色系統を吸収し、その結果、錯体の色は赤系統に見えることになります。反対に低位の配位子をもつ場合には赤系統の光を吸収するので青系

統に見えることになります。水を配位子とする $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は青色に見えることが知られています。

いかがだったでしょうか。原子軌道の基本をすっ飛ばしての説明だったので、少し難しかったかもしれません。しかし、分子の性質を考える場合、電子のエネルギーや軌道の理論は大切だということが、少し感じ取れたのではないですか。今回は錯体を例に出しましたが、化学結合や化学反応など、化学的観点からものごとを考えるあらゆる場面で、「電子」「軌道」は非常に大切になってきます。どうか食わず嫌いにならないでください。意外と知つてみると面白い分野です。

齋藤勝裕 (Katsuhiro Saito)

Profile

名古屋工業大学名誉教授、名古屋市立大学特任教授。専門は有機物理化学、超分子化学、環状付加反応、不安定中間体、有機半導体、有機EL、有機太陽電池と、気は多い。趣味はアルコール鑑賞、ステンドグラス作製、彩木画作製、木彫、チエロ演奏？、ハムスター飼育、五目釣りと、これも気が多い。貧乏性で休むことができず、執筆歴はここ数年と浅いが、出版点数は70点を超える。目標は化学の伝道者になることである。

バイオ研究者 が知つておきたい 化学の知識

化学に手を出してみようと思ったら、まずは本書から！
バイオを題材に化学の基本をわかりやすく解説。バイオ研究者が化学を知るためのはじめの一歩に最適です。

「これくらいは知っておいてほしい」という声から生まれた一冊！

待望の続刊が近日登場!!!

もっと
バイオ研究者が知つておきたい
化学 ① 化学結合で
みえてくる分子の性質

もう読みましたか??

予想以上の
大反響!!

齋藤勝裕／著

- ◆ 定価(本体3,200円+税)
- ◆ B5判 ◆ 183頁
- ◆ ISBN978-4-7581-0732-7



もっとしっかり化学を身に付けたいなら本書がオススメ！シリーズ第1弾は「化学結合」を基礎から体系的に解説。バイオ研究に活きる真の化学的思考力を養うための一冊です。

- | | |
|---------------|-------------------------|
| 齋藤勝裕／著 | ◆ 予価(本体3,500円+税) |
| ◆ B5判 ◆ 約190頁 | ◆ ISBN978-4-7581-2006-7 |

10月中旬
発行予定

発行 羊土社